

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-217698

(P2004-217698A)

(43) 公開日 平成16年8月5日(2004.8.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8L 77/06	CO8L 77/06	4J001
CO8G 69/26	CO8G 69/26	4J002
CO8K 5/00	CO8K 5/00	
CO8L 21/00	CO8L 21/00	
CO8L 53/02	CO8L 53/02	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)		
(21) 出願番号	特願2003-3651 (P2003-3651)	(71) 出願人 000001085
(22) 出願日	平成15年1月9日 (2003.1.9)	株式会社クラレ
		岡山県倉敷市酒津1621番地
		(74) 代理人 100095588
		弁理士 田治米 登
		(74) 代理人 100094422
		弁理士 田治米 恵子
		(72) 発明者 中村 英慈
		茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式会
		社クラレ内
		(72) 発明者 佐々木 繁
		岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会
		社クラレ内
最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 熱可塑性重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】耐熱性、耐油性、耐薬品性、低吸水性、成形性、ガスバリア性、柔軟性などに優れ、通常の熱可塑性重合体と同様に汎用の加熱溶融成形・加工法によって簡単に成形あるいは加工可能な熱可塑性重合体組成物を提供する。

【解決手段】熱可塑性重合体組成物は、テレフタル酸単位を含有するジカルボン酸単位 (I a) と、1,9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位 (I b) とを含有するポリアミド系樹脂 (I)、エラストマー (II) および架橋剤 (III) から主としてなる。ポリアミド系樹脂 (I) とエラストマー (II) との質量比は、99:1~1:99である。エラストマー (II) は、溶融条件下で動的に架橋されている。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

ポリアミド系樹脂 (I)、エラストマー (II) および架橋剤 (III) から主としてなる熱可塑性重合体組成物であって;

ポリアミド系樹脂 (I) が、テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位 (Ia) と、1,9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を60～100モル%含有し且つ1,9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位とのモル比が100:0～20:80であるジアミン単位 (Ib) とからなるポリアミド系樹脂であり; ポリアミド系樹脂 (I) とエラストマー (II) との質量比が、99:1～1:99であり; 及び

エラストマー (II) が溶融条件下で動的に架橋されている

ことを特徴とする熱可塑性重合体組成物。

## 【請求項2】

エラストマー (II) が、その分子内にカルボキシル基またはその無水物、アミノ基、水酸基、エポキシ基、アミド基、およびイソシアネート基から選ばれる少なくとも1種の官能基を含有する請求項1記載の熱可塑性重合体組成物。

## 【請求項3】

エラストマー (II) が、芳香族ビニル化合物単位からなる重合体ブロック (A) と、共役ジエン化合物単位からなる重合体ブロック (B) とを有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の付加重合系ブロック共重合体である請求項1または2記載の熱可塑性重合体組成物。

## 【請求項4】

ポリアミド系樹脂 (I) が、0.6～2.0 dl/g の極限粘度を有する請求項1～3のいずれか1項記載の熱可塑性重合体組成物。

## 【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の熱可塑性重合体組成物からなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、耐油性、耐薬品性、耐熱性、低吸水性、ガスバリア性などの特性に優れた熱可塑性重合体組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

近年、架橋工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様に成形加工およびリサイクルが可能な熱可塑性エラストマー組成物が、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、雑貨、履物等の分野で多用されている。このような熱可塑性エラストマー組成物として、ポリアミド系樹脂およびエラストマーからなる組成物が提案されている。例えば、ポリアミド樹脂をマトリックスとし、その中にジエン系共重合体ゴム、特にNBRゴムを分散させたNBRゴム/ポリアミド樹脂系熱可塑性エラストマー組成物 (特許文献1) や、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体またはその水素添加物、ゴム用軟化剤、オレフィン系樹脂、ポリブタジエン、不飽和グリシジル化合物、不飽和カルボン酸、有機パーオキサイド及びポリアミド系樹脂からなる熱可塑性エラストマー組成物が提案されている (特許文献2)。

## 【0003】

【特許文献1】 特公昭55-14096号公報

【特許文献2】 特開平10-310617号公報

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述の特許文献1及び特許文献2に記載の熱可塑性エラストマー組成物の場合、耐油性、耐熱性、ガスバリア性等の性質が、用途によって十分ではないという問題

があった。

【0005】

本発明の目的は、耐熱性、耐油性、耐薬品性、低吸水性、成形性、ガスバリア性などの優れた特性とエラストマーが有する柔軟性などの優れた特性を有し、通常の熱可塑性重合体と同様に押出成形、射出成形、プレス成形等の汎用の加熱溶融成形・加工法によって簡単に成形あるいは加工可能な熱可塑性エラストマー組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成すべく本発明者らは種々検討を重ねてきた結果、特定のポリアミド系樹脂に特定の質量比でエラストマーを配合し、そのエラストマーを架橋剤で溶融条件下に動的に架橋させることにより得られる熱可塑性重合体組成物を用いて成形品などを製造すると、耐油性、耐薬品性、耐熱性、低吸水性、ガスバリア性、柔軟性などの諸特性に優れた成形品が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】

即ち、本発明は、ポリアミド系樹脂(I)、エラストマー(II)および架橋剤(III)から主としてなる熱可塑性重合体組成物であって；

ポリアミド系樹脂(I)が、テレフタル酸単位を60～100モル%含有するジカルボン酸単位(Ia)と、1,9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を60～100モル%含有し且つ1,9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位とのモル比が100:0～20:80であるジアミン単位(Ib)とからなるポリアミド系樹脂であり；ポリアミド系樹脂(I)とエラストマー(II)との質量比が、99:1～1:99であり；およびエラストマー(II)が溶融条件下で動的に架橋されていることを特徴とする熱可塑性重合体組成物を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳細に説明する。

【0009】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、テレフタル酸を主体とするジカルボン酸単位(Ia)と、1,9-ノナンジアミン単位および2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位を主体とするジアミン単位(Ib)とから主として構成されているポリアミド系樹脂(I)を含有する。このポリアミド系樹脂(I)は、熱可塑性重合体組成物に、優れた耐油性、耐薬品性、耐熱性、ガスバリア性及び耐屈性を付与するものである。

【0010】

ポリアミド系樹脂(I)を構成するジカルボン酸単位(Ia)は、テレフタル酸成分が60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。テレフタル酸成分が60モル%未満の場合には、熱可塑性重合体組成物の耐熱性が低下するので好ましくない。

【0011】

ポリアミド系樹脂(I)が含み得るテレフタル酸成分以外の他のジカルボン酸成分として40は、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジエチルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-フェニレンジオキシジ酢酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジ安息香酸、4,4-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4,4-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4-ジカルボン酸、4,4-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。これらのうち芳香族ジカルボン酸が好ましく使用される50

。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などの多価カルボン酸を熔融成形が可能な範囲内で用いることもできる。

#### 【0012】

また、ポリアミド系樹脂(1)を構成するジアミン単位(Ib)は、1,9-ノナンジアミン単位及び2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位が60モル%以上であり、好ましくは75モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。1,9-ノナンジアミン単位及び2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位が60モル%を下回ると、熱可塑性重合体組成物の耐熱性、成形性、低吸水性および軽量性などの特性が不十分となるので好ましくない。

#### 【0013】

また、1,9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位とのモル比は、100:0~20:80、好ましくは100:0~60:40、より好ましくは100:0~80:20である。1,9-ノナンジアミン単位と2-メチル-1,8-オクタンジアミン単位とのモル比が、100:0~20:80の範囲を外れると、熱可塑性重合体組成物の耐熱性が不十分となるので好ましくない。

#### 【0014】

1,9-ノナンジアミンおよび2-メチル-1,8-オクタンジアミン成分以外の他のジアミン成分としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1,4-ブタンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン、1,8-オクタンジアミン、1,10-デカンジアミン、1,12-ドデカンジアミン、3-メチル-1,5-ペンタンジアミン、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、5-メチル-1,9-ノナンジアミンなどの脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、キシレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどの芳香族ジアミン、あるいはこれらの任意の混合物を挙げることができる。

#### 【0015】

本発明で用いられるポリアミド系樹脂(1)は、結晶性ポリアミドを製造する方法として知られている任意の方法を用いて製造することができる。例えば、酸クロライドとジアミンを原料とする溶液重合法あるいは界面重合法、ジカルボン酸とジアミンを原料とする溶液重合法、固相重合法、熔融押出機重合法などの方法により重合可能である。以下に、ポリアミド系樹脂(1)の重合法の一例を示す。

#### 【0016】

本発明者らの研究によれば、触媒および必要に応じて末端封止剤を、最初にジアミンおよびジカルボン酸に一括して添加し、ナイロン塩を製造した後、いったん200~250℃の温度において濃硫酸中30℃における極限粘度 $[\eta]$ が0.10~0.60 dl/gのプレポリマーとし、さらに固相重合するか、あるいは熔融押出機を用いて重合を行うことにより、容易にポリアミド系樹脂(1)を得ることができる。プレポリマーの極限粘度 $[\eta]$ が0.10~0.60 dl/gの範囲内であると、後重合の段階においてカルボキシル基とアミノ基のモルバランスのずれや重合速度の低下が少なく、さらに分子量分布の小さな、各種性能や成形性に優れたポリアミド系樹脂(1)が得られる。重合の最終段階を固相重合により行う場合、減圧下または不活性ガス流通下に行うのが好ましく、重合温度が200~280℃の範囲内であれば、重合速度が大きく、生産性に優れ、着色やゲル化を有効に押さえることができるので好ましい。重合の最終段階を熔融押出機により行う場合、重合温度が370℃以下であるとポリアミドの分解がほとんどなく、劣化の無いポリアミド系樹脂(1)が得られるので好ましい。

#### 【0017】

ポリアミド系樹脂(1)を製造するに際して、例えば、触媒として、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸またはその塩またはそのエステル、具体的にはカリウム、ナトリウム、マグネシウム、バナジウム、カルシウム、亜鉛、コバルト、マンガン、錫、タングステン、ゲル

マニウム、チタン、アンチモンなどの金属塩やアンモニウム塩、エチルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、ヘキシルエステル、イソデシルエステル、オクタデシルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、フェニルエステルなどを添加することができる。

【0018】

本発明に用いられるポリアミド系樹脂(1)は、機械的性質、成形性などの点から濃硫酸中30℃の条件下で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、0.6~2.0dl/gであるのが好ましく、0.7~1.9dl/gであるのがより好ましく、0.8~1.8dl/gであるのがさらに好ましい。

【0019】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、熱重合体組成物に柔軟性を付与すると共に、熱可塑性重合体組成物に架橋構造を与えるエラストマーを含有する。エラストマー(11)は、熔融条件下で動的に架橋されるが、この点については後述する。

【0020】

本発明の熱可塑性重合体組成物におけるエラストマー(11)の配合量は、ポリアミド系樹脂(1)：エラストマー(11)の質量比が99：1~1：99、好ましくは90：10~10：90である。この範囲を外れると、ポリアミド系樹脂(1)またはエラストマー(11)の性能が発現しにくくなるので好ましくない。

【0021】

本発明におけるエラストマー(11)としては、スチレン系エラストマー、ニトリルゴム、アクリルゴム、クロロプレンゴム、ブチルゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレン・プロピレン共重合ゴム(EPDM)、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合ゴム(EPDM)等のエチレン系エラストマー、スチレン・ブタジエン共重合体ゴム、ポリブタジエン等を挙げることができる。その中でも、芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(A)と共役ジエン化合物単位から主としてなる重合体ブロック(B)とを有するブロック共重合体およびその水素添加物から選ばれる少なくとも1種のエラストマーが好ましい。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0022】

エラストマー(11)は、官能化されていなくともそのミッドブロックで架橋することが可能であるので、官能化されていなくともよいが、官能化されているエラストマーを用いるか、これを含用するものを用いることが好ましい。かかる官能化エラストマーの官能基としては、活性水素を含有する官能基( $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NH_2$ ,  $-NHR^1$ ,  $-CONH_2$ ,  $-CONHR^2$ ,  $-CONH-$ ,  $-SO_3H$ ,  $-SO_2H$ ,  $-SOH$ )、窒素を含有する官能基( $-NR^3R^4$ ,  $>C=NH$ ,  $>C=N-$ ,  $-CN$ ,  $-NCO$ ,  $-OCN$ ,  $-SCN$ ,  $-NO$ ,  $-NO_2$ ,  $-NCS$ ,  $-CONR^5R^6$ ,  $-CONR^7-$ )、カルボニル基またはチオカルボニル基を含有する官能基( $>C=O$ ,  $>C=S$ ,  $-CH=O$ ,  $-CH=S$ ,  $-COOR^8$ ,  $-CSOR^9$ )、エポキシ基、チオエポキシ基、ハロゲン等が挙げられる。これらの官能基中における $R^1 \sim R^9$ は、それぞれ独立的に水素原子、アルキル基、アリール基等である。その中でも、カルボキシル基またはその無水物、アミノ基、水酸基、エポキシ基、アミド基及びイソシアネート基から選ばれる少なくとも一種の官能基であることが好ましく、ジカルボン酸及び/又はその誘導体であるのが好ましい。

【0023】

エラストマー(11)の重合体ブロック(A)を構成する芳香族ビニル化合物単位としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、インデン、アセトナフチレンなどからなる単位を挙げることができ、中でもスチレンからなる単位が好ましい。

## 【0024】

重合体ブロック(A)は、前記した芳香族ビニル化合物の1種のみからなる構造単位を有していても、または2種以上からなる構造単位を有していてもよい。そのうちでも、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックはスチレンからなる構造単位から主として構成されていることが好ましい。

## 【0025】

重合体ブロック(A)は、必要に応じて他の共重合性単量体からなる構造単位、例えば、1-ブテン、ペンテン、ヘキセン、ブタジエン、イソブレン、メチルビニルエーテルなどのイオン重合性単量体を少量有していてもよく、その場合の他の共重合性単量体からなる構造単位の割合は、重合体ブロック(A)の質量に基づいて30質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。

## 【0026】

エラストマー(I-I)の重合体ブロック(B)を構成する共役ジエン化合物としては、イソブレン、ブタジエン、ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどを挙げることができる。重合体ブロック(B)は、これらの共役ジエン化合物の1種のみから構成されていてもまたは2種以上から構成されていてもよい。重合体ブロック(B)が2種以上の共役ジエン化合物に由来する構造単位を有している場合は、それらの結合形態はランダム、テーパード、一部ブロック状、またはそれらの2種以上の組み合わせからなっていることができる。

## 【0027】

そのうちでも、重合体ブロック(B)は、イソブレン単位を主体とするモノマー単位からなるポリイソブレンブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添ポリイソブレンブロック；ブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなるポリブタジエンブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添ポリブタジエンブロック；或いはイソブレン単位とブタジエン単位を主体とするモノマー単位からなるイソブレン/ブタジエン共重合ブロックまたはその不飽和結合の一部または全部が水素添加された水添イソブレン/ブタジエン共重合ブロックであることが好ましい。特に、重合体ブロック(B)は、前記したポリイソブレンブロック、ポリブタジエンブロックまたはイソブレン/ブタジエン共重合ブロックの水素添加されたブロックであることがより好ましい。

20

## 【0028】

重合体ブロック(B)の構成ブロックとなり得る上記したポリイソブレンブロックでは、その水素添加前には、イソブレンに由来する単位は、2-メチル-2-ブテン-1,4-ジイル基 $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]$ ；1,4-結合のイソブレン単位]、イソプロベニルエチレン基 $[-CH(C(CH_3)=CH_2)-CH_2-]$ ；3,4-結合のイソブレン単位]および1-メチル-1-ビニルエチレン基 $[-C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-]$ ；1,2-結合のイソブレン単位]からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなっており、各単位の割合は特に限定されない。

30

## 【0029】

重合体ブロック(B)の構成ブロックとなり得る上記したポリブタジエンブロックでは、その水素添加前には、そのブタジエン単位の70~20モル%、特に65~40モル%が2-ブテン-1,4-ジイル基 $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]$ ；1,4-結合ブタジエン単位]であり、30~80モル%、特に35~60モル%がビニルエチレン基 $[-CH_2-CH=CH-CH_2-]$ ；1,2-結合ブタジエン単位]であることが好ましい。ポリブタジエンブロックにおける1,4-結合量が上記した70~20モル%の範囲内であると、そのゴム物性が良好になる。

40

## 【0030】

重合体ブロック(B)の構成ブロックとなり得る上記したイソブレン/ブタジエン共重合ブロックでは、その水素添加前には、イソブレンに由来する単位は2-メチル-2-ブテン-1,4-ジイル基、イソプロベニルエチレン基および1-メチル-1-ビニルエチレ

50

ン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基からなっており、またブタジエンに由来する単位は2-ブテン-1, 4-ジイル基および/またはビニルエチレン基からなっており、各単位の割合は特に制限されない。イソプレン/ブタジエン共重合ブロックでは、イソプレン単位とブタジエン単位の配置は、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状のいずれの形態になっていてもよい。そして、イソプレン/ブタジエン共重合ブロックでは、ゴム物性の改善効果の点から、イソプレン単位：ブタジエン単位のモル比が1：9～9：1であることが好ましく、3：7～7：3であることがより好ましい。

【0031】

エラストマー (I I) は、得られる熱可塑性重合体組成物の耐熱性および耐候性が良好なものとなる点から、重合体ブロック (B) における不飽和二重結合の一部または全部が水素添加 (以下「水添」ということがある) されていることが好ましい。その際の共役ジエン重合体ブロックの水添率は60モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、100モル%であることがさらに好ましい。

【0032】

エラストマー (I I) の分子量は特に制限されないが、水素添加前かつ動的な架橋処理前の状態で、重合体ブロック (A) の数平均分子量が2,500～75,000、好ましくは5,000～50,000の範囲内にあり、重合体ブロック (B) の数平均分子量が10,000～300,000、好ましくは30,000～250,000の範囲内にあり、エラストマー (I I) 全体の数平均分子量が12,500～2,000,000、好ましくは50,000～1,000,000の範囲内にいることが、得られる熱可塑性重合体組成物の力学的特性、成形加工性などの点から好適である。

【0033】

なお、本明細書でいう数平均分子量 ( $M_n$ ) は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により、標準ポリスチレン検量線から求めた値をいう。また、重合体ブロック (A) と重合体ブロック (B) との結合形態は、A-Bで表されるジブロック共重合体、A-B-AまたはB-A-Bで表されるトリブロック共重合体、テトラブロック以上のマルチブロック共重合体などのうち特に制限されないが、中でもA-B-Aで表されるトリブロック共重合体であるのが、架橋結合の導入による物性改善の効率が高く、得られる熱可塑性重合体組成物の高温での歪み回復性が優れたものとなることから好ましい。

【0034】

エラストマー (I I) における重合体ブロック (A) と重合体ブロック (B) の組成比としては、ゴム弾性を良好なものとする観点から、質量比で5：95～50：50であることが好ましい。

【0035】

以上、説明したエラストマー (I I) は、例えば、アニオン重合やカチオン重合などのイオン重合法、ラジカル重合法などの公知の重合方法により製造できる。

【0036】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、エラストマー (I I) を溶融条件下で動的に架橋させることができる架橋剤 (I I I) を含有する。そのような架橋剤 (I I I) としては、動的な架橋処理の処理温度や処理時間に応じて、反応性等により適宜選択することができる。そのような架橋剤 (I I I) の例としては、フェノール樹脂、有機過酸化物、エラストマーに官能化された官能基と反応する化合物などを挙げることができる。これらのうち、フェノール樹脂、有機過酸化物、ジアミンが好適に用いられる。

【0037】

なお、ここで、「溶融条件下」とは、成分 (I) ～ (I I) の混合物を溶融できる条件下にということであり、「動的に架橋」処理するとは、溶融混練等動的な状態で架橋処理することである。このため、溶融条件下で動的に架橋処理して得られる本発明の熱可塑性重合体組成物は、ポリアミド系樹脂 (I) からなるマトリックス相に、架橋剤 (I I I) により架橋されたエラストマー (I I) からなる柔軟な相 (分散粒子) 及び後述するゴム用軟化剤からなる柔軟な相 (分散粒子) が、微細に分散している特異な分散形態を発現し、

熱可塑性となる。ここで、その分散粒子の径は、直径  $0.1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$  であるのが好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  であるのがより好ましい。

【 0 0 3 8 】

なお、このように動的に溶融混練しない場合（換言すれば、ゴムの加硫工程のように、架橋処理が溶融条件下で動的に行なわれない場合）には、架橋されたエラストマー（I I）がマトリックス相を構成し、得られる組成物は熱可塑性を示さないものとなる。

【 0 0 3 9 】

ここで、架橋処理条件としては、加熱温度が通常約  $200^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$  で、溶融混練時間が通常約  $0.5 \sim 30$  分間という条件を例示できる。溶融混練に使用する溶融混練装置としては、単軸押出機、二軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサー等を挙げることができる。中でも混練中の剪断力が大きく連続的に運転できる二軸押出機を使用するのが好ましい。

【 0 0 4 0 】

架橋剤（I I I）のフェノール樹脂としては、フェノール、アルキルフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン等のフェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類との反応により合成された各種フェノール樹脂が挙げられる。特に、ベンゼンのオルト位又はパラ位にアルキル基が結合したアルキルフェノールとホルムアルデヒドとの反応によって得られるアルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、このアルキルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂のハロゲン付加物又はスルホン化合物が、反応性に富んで架橋開始時間が比較的短くなるので好ましい。

【 0 0 4 1 】

架橋剤（I I I）の有機過酸化物としては、例えば、ジクミルベルオキシド、ジ-*t*-ブチルベルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルベルオキシ）ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルベルオキシ）ヘキシン、1, 3-ビス（*t*-ブチルベルオキシイソプロピル）ベンゼン、1, 1-ビス（*t*-ブチルベルオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*n*-ブチル-4, 4-ビス（*t*-ブチルベルオキシ）バレレート、ベンゾイルベルオキシド、*p*-クロロベンゾイルベルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルベルオキシド、*t*-ブチルベルオキシベンゾエート、*t*-ブチルベルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルベルオキシド、ラウロイルベルオキシド、*t*-ブチルクミルベルオキシド等を挙げることができる。その中でも2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*t*-ブチルベルオキシ）ヘキシンが好適に用いられる。

【 0 0 4 2 】

架橋剤（I I I）のジアミンとしては、前記ポリアミド樹脂（I）と構成するジアミン類を使用することができ、特に制限されないが、1, 9-ノナンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタジアミンが好ましく用いられる。

【 0 0 4 3 】

上述したような架橋剤（I I I）は単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。動的な架橋処理前の混合物における架橋剤（I I I）の含有量は、架橋結合を十分に形成させる観点から、エラストマー（I I）100質量部に対して好ましくは0.1～20質量部であり、より好ましくは0.5～10質量部であり、特に好ましいのは1～5質量部である。

【 0 0 4 4 】

本発明の熱可塑性重合体組成物には、必要に応じて、熱可塑性重合体組成物の柔軟性を向上させるために、公知の鉱物油系あるいは合成樹脂系のゴム系軟化剤をさらに配合してもよい。

【 0 0 4 5 】

ゴム用軟化剤の配合量は、エラストマー（I I）100質量部に対して200質量部以下であるのが好ましい。ゴム用軟化剤としては、パラフィン系オイルが好適に用いられる。パラフィン系オイルの40℃における動粘度は、 $20 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{秒}$  であるのが好ましく、 $50 \times 10^{-6} \sim 600 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{秒}$  であるのがより好



ましい。また、流動点は、 $-40 \sim 0^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $-30 \sim 0^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。さらに、引火点は、 $200 \sim 400^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $250 \sim 350^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。パラフィン系オイルは、熱可塑性重合体組成物の製造の際に、エラストマー (I I) に含浸させてから溶融混練してもよいし、溶融混練の途中から添加してもよいし、含浸と途中添加を併用してもよい。

#### 【 0 0 4 6 】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、さらに他の熱可塑性樹脂を含有することができる。熱可塑性樹脂としては、例えば、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のエチレン系共重合樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、ポリアクリル酸メチルやポリメタクリル酸メチル等のアクリル系樹脂、ポリオキシメチレンホモポリマー、ポリオキシメチレンコポリマー等のポリオキシメチレン系樹脂等を挙げることができる。なお、熱可塑性樹脂の含有量は、得られる熱可塑性重合体組成物の耐油性、力学物性が損なわれない範囲が好ましく、ポリアミド系樹脂 (I) 100質量部に対して0~200質量部程度であるのが好ましい。

#### 【 0 0 4 7 】

また、本発明の熱可塑性重合体組成物は無機充填剤を含有することができる。該無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、合成珪素、酸化チタン、カーボンブラック、硫酸バリウム等が使用できる。なお、無機充填剤の含有量は、得られる熱可塑性重合体組成物の性能が損なわれない範囲が好ましく、エラストマー (I I) 100質量部に対して0~50質量部程度であるのが好ましい。

#### 【 0 0 4 8 】

さらに、本発明の熱可塑性重合体組成物には、前記した成分以外に滑剤、光安定剤、顔料、燐化剤、帯電防止剤、シリコンオイル、ブロッキング防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を適宜添加しても良い。

#### 【 0 0 4 9 】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、例えば以下に説明するように調製することができる。即ち、まず、ポリアミド系樹脂 (I)、エラストマー (I I)、更に必要に応じてゴム用軟化剤等の各種添加剤とを混合し、押出機のホッパーに投入する。架橋剤 (I I I) は、当初から添加してもよいし、押出機の途中から添加してもよい。さらに、2台以上の押出機を使用し、段階的に順次溶融混練してもよい。

#### 【 0 0 5 0 】

溶融混練温度は、成分 (I)、(I I) が溶融し、用いる架橋剤 (I I I) が反応する範囲内で適宜選択され、通常  $270^{\circ}\text{C} \sim 330^{\circ}\text{C}$  であるのが好ましく、 $290^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$  であるのがより好ましい。溶融混練時間は約30秒~5分間であるのが好ましい。

#### 【 0 0 5 1 】

上記のようにして得られた熱可塑性重合体組成物は、例えば、射出成形法、押出成形法、インフレーション成形法、Tダイフィルム成形法、ラミネート成形法、ブロー成形法、中空成形法、圧縮成形法およびカレンダー成形法等の成形法により成形、加工することができる。

#### 【 0 0 5 2 】

このようにして成形・加工された成形品は、自動車部品、各種工業部品、土木・建築部品、電気/電子部品、家電部品、スポーツ用品として使用することができる。

#### 【 0 0 5 3 】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。また、下記の実施例、比較例で得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、以下のようにして成形品(試験片)をつくり、それらの物性、すなわち、耐油性、引張破断強度、引張破断伸びを次のようにして測定した。

#### 【 0 0 5 4 】

## (1) 引張破断強度の測定:

以下の実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、15トン射出成形機〔FANUC社製「ROBOSHOT- $\alpha$ 15」〕を用いて、シリンダー温度300℃、金型温度80℃の条件下で成形し、厚み2mm、幅5mmのダンベルを製造した。これにより得られたダンベル試験片を用いて、オートグラフ（島津製作所社製）を使用して、JIS-K6252に準じて、500mm/分の条件下で引張破断強度および引張破断伸びを測定した。

【0055】

## (2) 耐油性の測定:

以下の実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、15トン射出成形機〔FANUC社製「ROBOSHOT- $\alpha$ 15」〕を用いて、シリンダー温度300℃、金型温度80℃の条件下で成形し、厚み2mm、幅5mmのダンベルを製造した。これにより得られたダンベル試験片をIRM903油に100℃で70時間浸漬したのち、オートグラフ（島津製作所社製）を使用して、JIS-K6252に準じて、500mm/分の条件下で引張破断強度および引張破断伸びを測定した。

【0056】

また、IRM903油に100℃で70時間浸漬した後の質量を測定し、浸漬前の質量との質量変化率（換言すれば重量変化率、即ち膨潤度）を算出した。

【0057】

## (3) 酸素透過係数の測定:

以下の実施例、比較例で製造した熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、そのペレットを圧縮成形機により加熱下に圧縮成形し、厚さ100 $\mu$ mのシート状試験片を作製し、これらを用いて酸素透過係数の測定を行った。酸素透過係数の測定はガス透過率測定装置（柳本製作所製「GTR-10」）を用いて、酸素圧0.34MPa、温度35℃、湿度0%RHの条件で行った。

20

【0058】

また、以下の実施例、比較例および参考例で用いた材料は次のとおりである。

【0059】

\*〔ポリアミド系樹脂（I-1）〕

テレフタル酸をジカルボン酸単位とし、1,9-ノナンジアミンをジアミン単位とするポリアミド系樹脂

30

【0060】

なお、ポリアミド系樹脂（I-1）は次に説明するように製造された。まず、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を3272.9g（19.7モル）、ジアミン成分として1,9-ノナンジアミン3165.8g（20.0モル）、末端封止剤として安息香酸73.27g（0.60モル）、次亜リン酸ナトリウム水和物6.5g（原料に対して0.1質量%）および蒸留水6リットルを内容積20リットルのオートクレーブに入れ、窒素置換した。100℃で30分間攪拌し、2時間かけて内部温度を210℃に昇温した。この時、オートクレーブは22MPaまで昇圧した。そのまま1時間反応を続けた後230℃に昇温し、その後2時間、230℃に温度を保ち、水蒸気を徐々に抜いて圧力を22MPaに保ちながら反応させた。次に、30分かけて圧力を9.8MPaまで下げ、更に1時間反応させて、極限粘度 $[\eta]$ が0.25dl/gのプレポリマーを得た。これを、100℃、減圧下で12時間乾燥し、2mm以下の大きさまで粉碎した。これを230℃、13.3Pa下にて、10時間固相重合し、融点が317℃、極限粘度 $[\eta]$ が1.30dl/g、末端の封止率が90%であるポリアミドを得た。

40

【0061】

\*〔ポリアミド系樹脂（I-2）〕

宇部興産（株）製「宇部ナイロン1013B」

【0062】

\*〔エラストマー（II-1）〕

50

ポリスチレンブロック-水添ポリブタジエンブロック-ポリスチレンブロックからなり無水マレイン酸により変性されたトリブロック共重合体（スチレン単位含有量20質量%、酸価10mg CH<sub>3</sub>ONa/g）；旭化成（株）製「タフテックM1913」

【0063】

\* [エラストマー (I I - 2)]

ポリスチレンブロック-水添ポリブタジエンポリイソプレネブロック-ポリスチレンブロックからなるトリブロック共重合体（スチレン単位含有量30質量%、Mn=200,000）；クラレ（株）製「セプトン4055」

【0064】

\* [架橋剤 (I I I - 1)]

1, 9-ノナンジアミン

【0065】

\* [架橋剤 (I I I - 2)]

2, 5-ジメチル-2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキシン；日本油脂（株）製「パーヘキシン25B-40」

【0066】

実施例 1 ~ 4

上記したポリアミド系樹脂 (I - 1)、エラストマー (I I)、架橋剤 (I I I)、および架橋助剤 (トリアリルイソシアヌレート) を下記の表 1 に示す割合で予備混合した後、二軸押出機 (Krupp Werner & Pfleiderer 社製「ZSK-25 WLE」) に供給して、シリンダー温度 310℃ およびスクリー回転数 350 rpm の条件下に熔融混練し、押出し、切断して熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。なお、実施例 4 においては、ゴム用軟化剤 (I V) として出光興産（株）製「PW-380」を用いた。

【0067】

次に、得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法で成形品（試験片）を製造し、その引張破断強度、耐油性および酸素透過係数を上記した方法で測定した。得られた結果を表 1 に示す。

【0068】

比較例 1 ~ 3

上記したポリアミド系樹脂 (I)、エラストマー (I I)、架橋剤 (I I I) を、下記の表 2 に示す割合で予備混合した後、二軸押出機 (Krupp Werner & Pfleiderer 社製「ZSK-25 WLE」) に供給して、シリンダー温度 310℃ およびスクリー回転数 350 rpm の条件下に熔融混練し、押出し、切断して熱可塑性重合体組成物のペレットをそれぞれ製造した。なお、比較例 4 においては、ゴム用軟化剤 (I V) として出光興産（株）製「PW-380」を用いた。

【0069】

次に、得られた熱可塑性重合体組成物のペレットを用いて、上記した方法で成形品（試験片）を製造し、その引張破断強度、耐油性および酸素透過係数を上記した方法で測定した。得られた結果を表 2 に示す。

【0070】

【表 1】

10

20

30

40

	実施例			
	1	2	3	4
ポリアミド系樹脂 (I-1)	100	100	100	100
エラストマー (II-1)	230	230	100	30
エラストマー (II-2)				100
架橋剤 (III-1)	5		5	
架橋剤 (III-2)		10		10
ゴム用軟化剤 (IV)				100
引張り破断強さ (MPa)	19	21	55	12
ゴム硬度 (JIS A)	92	93	—	88
100℃×70h 浸漬後の引張り破断強さ(MPa)	15	18	48	14
100℃×70h 浸漬後の質量変化率 (%)	21	18	1	21
酸素透過係数(ml・20 $\mu$ m/m <sup>2</sup> ・day・atm)	3500	2400	200	3300

10

20

【 0 0 7 1 】

【 表 2 】

	比較例			
	1	2	3	4
ポリアミド系樹脂 (I-1)	100		100	100
ポリアミド系樹脂 (I-2)		100		
エラストマー (II-1)	230	230	100	30
エラストマー (II-2)				100
架橋剤 (III-1)		5		
ゴム用軟化剤 (IV)				100
引張り破断強さ (MPa)	14	17	17	9
ゴム硬度 (JIS A)	78	89	92	72
100℃×70h 浸漬後の引張り破断強さ(MPa)	4	11	12	5
100℃×70h 浸漬後の質量変化率 (%)	38	35	24	35
酸素透過係数(ml・20μm/m <sup>2</sup> ・day・atm)	40000	5000	13000	65000

## 【 0 0 7 2 】

表 1 及び表 2 に記載されているように、実施例 1 ～ 4 の熱可塑性重合体組成物の場合には、IRM 9.0 3 油浸漬後の引張強さが 14 ～ 48 MPa、膨潤度が 1 ～ 21 %、酸素透過係数が 200 ～ 3500 ml・20 μm / m<sup>2</sup>・day・atm の値を示した。これに対して、比較例 1 ～ 4 の熱可塑性重合体組成物の場合には、油浸漬後の引張強さが 4 ～ 12 MPa となり、実施例と比べ引張強さが小さかった。また、比較例 2 の場合には、実施例 1 で用いたポリアミド系樹脂 (I-1) に代えてポリアミド系樹脂 (I-2) を用いているので、実施例 1 の場合に比べて、油浸漬後の質量変化率が大きかった。

## 【 0 0 7 3 】

以上のように、特定のポリアミド系樹脂、官能化付加重合系ブロック共重合体及びエラストマーを使用し、そのエラストマーを溶融条件下で動的に架橋させることにより、油浸漬後も良好な引張強さを維持しつつ、膨潤性、ガスバリア性に優れた商品質の成形品が得られることが分かる。

## 【 0 0 7 4 】

## 【 発 明 の 効 果 】

本発明の熱可塑性重合体組成物は、耐熱性、耐油性、耐薬品性、低吸水性、成形性、ガスバリア性などの優れた特性とエラストマーが有する柔軟性などの優れた特性を有し、通常の熱可塑性重合体と同様に押出成形、射出成形、プレス成形等の汎用の加熱溶融成形・加工法によって簡単に成形あるいは加工可能である。従って、本発明の熱可塑性重合体組成物は、自動車部品、工業用部品、土木・建築用部品、電気・電子部品、家電部品、スポーツ用品をはじめとする種々の成形品やその他の広範な用途に極めて有効に使用することができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 増田 晴久

茨城県つくば市御幸が丘 4 1 番地 株式会社クラレ内

F ターム(参考) 4J001 DA01 DB04 DC15 DD03 EB05 EB06 EB07 EB08 EB14 EB34  
EB35 EB36 EB46 EB56 EB57 EB60 EC05 EC06 EC07 EC09  
EC14 EC15 EC45 EC46 EC48 EC66 EC67 EC70 EE16D EE47D  
EE75D EE76D FB03 FC06 GA14 GA15 GB05 GB12 GD08 HA02  
JA04 JA07 JB02 JB06 JC02  
4J002 AC03X AC07X AC08X AC09X BB15X BB18X BD12X BG04X BP01X CC043  
CC053 CH04X CL03W CP03X EK036 EK046 EK056 EK086 EN036 FD146  
GC00 GL00 GM00 GN00 GQ00